

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

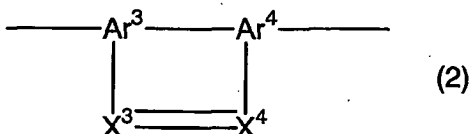
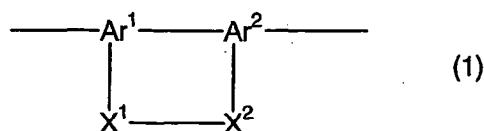
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/039859 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 61/00, C09K 11/06, C09D 11/00, C07C 37/20, 39/367, H05B 33/14, 33/22
- (74) 代理人: 榎本 雅之: 外(ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012697
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 3 日 (03.10.2003)
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-315516  
2002 年 10 月 30 日 (30.10.2002) JP
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 土居 秀二 (DOI, Shuji) [JP/JP]; 〒305-0045 茨城県 つくば市 梅園 2-13-1-1-201 Ibaraki (JP). 小林 諭 (KOBAYASHI, Satoshi) [JP/JP]; 〒305-0005 茨城県 つくば市 天久保 2-13-1-0-201 Ibaraki (JP). 野口 公信 (NOGUCHI, Takano) [JP/JP]; 〒305-0065 茨城県 つくば市 南中妻 370-49 Ibaraki (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS AND POLYMERER LIGHT EMITTING DEVICES MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: 高分子化合物およびそれを用いた高分子発光素子



(57) Abstract: High-molecular compounds comprising repeating units represented by the general formula (1) or (2) and having number-average molecular weights of  $10^3$  to  $10^8$  in terms of polystyrene: (1) [wherein  $\text{Ar}^1$  and  $\text{Ar}^2$  are each independently a trivalent aromatic hydrocarbon group or a trivalent heterocyclic group; and  $\text{X}^1$  and  $\text{X}^2$  are each independently O, S, C(=O), S(=O),  $\text{SO}_2$ , C( $\text{R}^1$ )( $\text{R}^2$ ), Si( $\text{R}^3$ )( $\text{R}^4$ ), N( $\text{R}^5$ ), B( $\text{R}^6$ ), P( $\text{R}^7$ ), or P(=O)( $\text{R}^8$ ), with the provisos that  $\text{X}^1$  and  $\text{X}^2$  must not be the same and that  $\text{X}^1$  and  $\text{Ar}^2$  are bonded respectively to the adjacent carbon atoms constituting the aromatic ring of  $\text{Ar}^1$ , and  $\text{X}^2$  and  $\text{Ar}^1$  are bonded respectively to the adjacent carbon atoms constituting the aromatic ring of  $\text{Ar}^2$ ] (2) [wherein  $\text{Ar}^3$  and  $\text{Ar}^4$  are each independently a trivalent aromatic hydrocarbon group or a trivalent heterocyclic group; and  $\text{X}^3$  and  $\text{X}^4$  are each independently N, B, P, C( $\text{R}^9$ ), or Si( $\text{R}^{10}$ ), with the provisos that  $\text{X}^3$  and  $\text{X}^4$  must not be the same and that  $\text{X}^3$  and  $\text{Ar}^4$  are bonded respectively to the adjacent carbon atoms constituting the aromatic ring of  $\text{Ar}^3$ , and  $\text{X}^4$  and  $\text{Ar}^3$  are bonded respectively to the adjacent carbon atoms constituting the aromatic ring of  $\text{Ar}^4$ ].

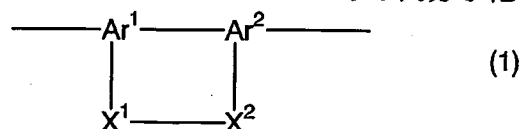
[続葉有]

WO 2004/039859 A1

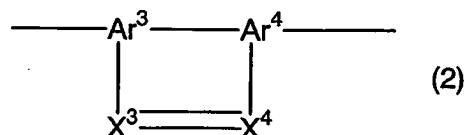


(57) 要約:

式(1)または(2)で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物。



(ここで、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  は、それぞれ独立に、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表す。 $\text{X}^1$  および  $\text{X}^2$  は、それぞれ独立に、O, S, C(=O), S(=O),  $\text{SO}_2$ , C( $\text{R}^1$ )( $\text{R}^2$ ), Si( $\text{R}^3$ )( $\text{R}^4$ ), N( $\text{R}^5$ ), B( $\text{R}^6$ ), P( $\text{R}^7$ ) または P(=O)( $\text{R}^8$ ) を表す。 $\text{X}^1$  と  $\text{X}^2$  は同一になることはない。また、 $\text{X}^1$  と  $\text{Ar}^2$  は  $\text{Ar}^1$  の芳香環中の隣接炭素に結合し、 $\text{X}^2$  と  $\text{Ar}^1$  は  $\text{Ar}^2$  の芳香環中の隣接炭素に結合している。)



(ここで、 $\text{Ar}^3$  および  $\text{Ar}^4$  は、それぞれ独立に、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表す。 $\text{X}^3$  および  $\text{X}^4$  は、それぞれ独立に、N, B, P, C( $\text{R}^9$ ) または Si( $\text{R}^{10}$ ) を表す。 $\text{X}^3$  と  $\text{X}^4$  が同一になることはない。また、 $\text{X}^3$  と  $\text{Ar}^4$  は  $\text{Ar}^3$  の芳香環中の隣接炭素に結合し、 $\text{X}^4$  と  $\text{Ar}^3$  は  $\text{Ar}^4$  の芳香環中の隣接炭素に結合している。)

## 明 細 書

## 高分子化合物およびそれを用いた高分子発光素子

## 5 技術分野

本発明は、高分子化合物および該高分子化合物を用いた高分子発光素子（以下、高分子LEDとすることがある。）に関する。

## 背景技術

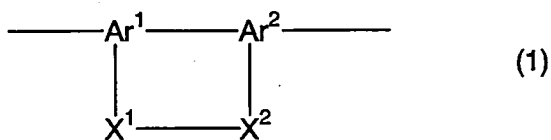
高分子量の発光材料および電荷輸送材料は低分子量のそれらとは異なり溶媒に可溶で塗布法により発光素子における層を形成できることから種々検討されており、その例として、フルオレンジル基からなる繰返し単位を有する高分子化合物が知られている（例えば、国際公開第99/54385号）。また、左右対称な繰返し単位を有する高分子化合物が知られているが、発光強度は十分なものではなかった（特開2002-284662）。

## 15 発明の開示

本発明の目的は、強い発光強度を有する新規な高分子化合物、該高分子化合物を用いた高分子発光素子を提供することにある。

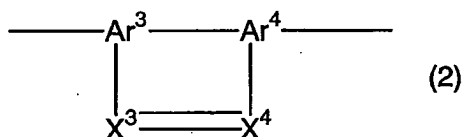
本発明者等は、上記課題を解決すべく検討した結果、繰返し単位中に、特定の構造を有する高分子化合物が、発光材料や電荷輸送材料等として有用であることを見出し、本発明を完成した。

即ち本発明は、下記式（1）または（2）で示される繰返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物に係るものである。



式中、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  は、それぞれ独立に、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表す。 $\text{X}^1$  および  $\text{X}^2$  は、それぞれ独立に、O, S, C(=O), S(=O),  $\text{SO}_2$ , C( $\text{R}^1$ )( $\text{R}^2$ ), Si( $\text{R}^3$ )( $\text{R}^4$ ), N( $\text{R}^5$ ), B( $\text{R}^6$ ),

- P (R<sup>7</sup>) または P (=O) (R<sup>8</sup>) を表す。ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシル基またはシアノ基を表す。R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup> は互いに結合して環を形成してもよい。X<sup>1</sup> と X<sup>2</sup> は同一になることはない。また、X<sup>1</sup> と Ar<sup>2</sup> は Ar<sup>1</sup> の芳香環中の隣接炭素に結合し、X<sup>2</sup> と Ar<sup>1</sup> は Ar<sup>2</sup> の芳香環中の隣接炭素に結合している。



- 式中、Ar<sup>3</sup> および Ar<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表す。X<sup>3</sup> および X<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、N、B、P、C (R<sup>9</sup>) または Si (R<sup>10</sup>) を表す。ここで、R<sup>9</sup> および R<sup>10</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシル基またはシアノ基を表す。X<sup>3</sup> と X<sup>4</sup> が同一になることはない。また、X<sup>3</sup> と Ar<sup>4</sup> は Ar<sup>3</sup> の芳香環中の隣接炭素に結合し、X<sup>4</sup> と Ar<sup>3</sup> は Ar<sup>4</sup> の芳香環中の隣接炭素に結合している。

発明の最良の形態

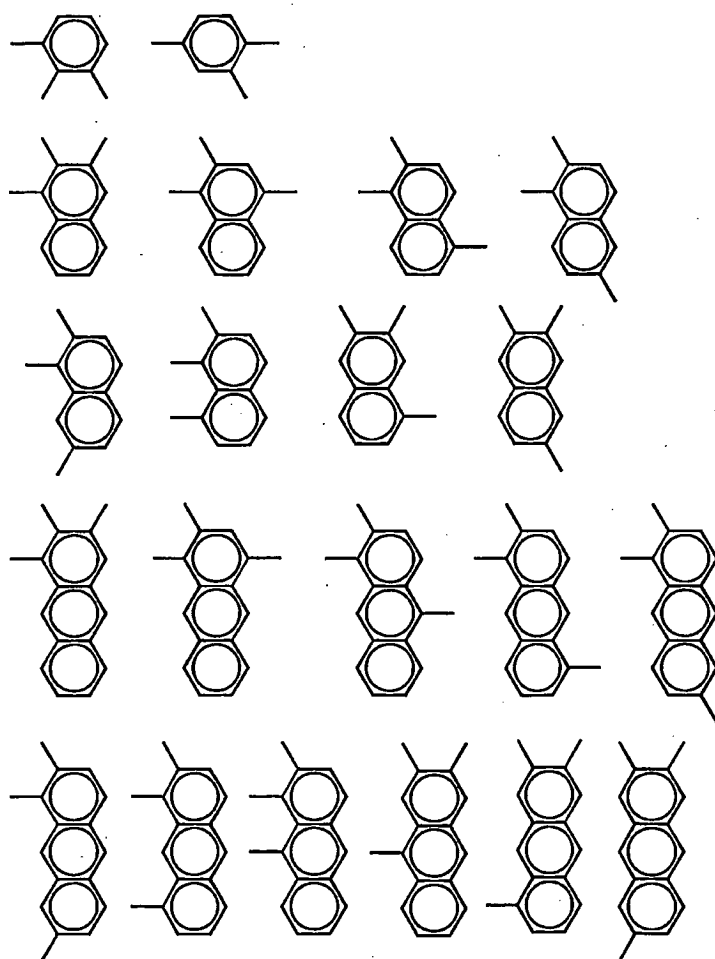
以下、本発明の高分子化合物およびそれを用いた高分子発光素子について詳細に説明する。

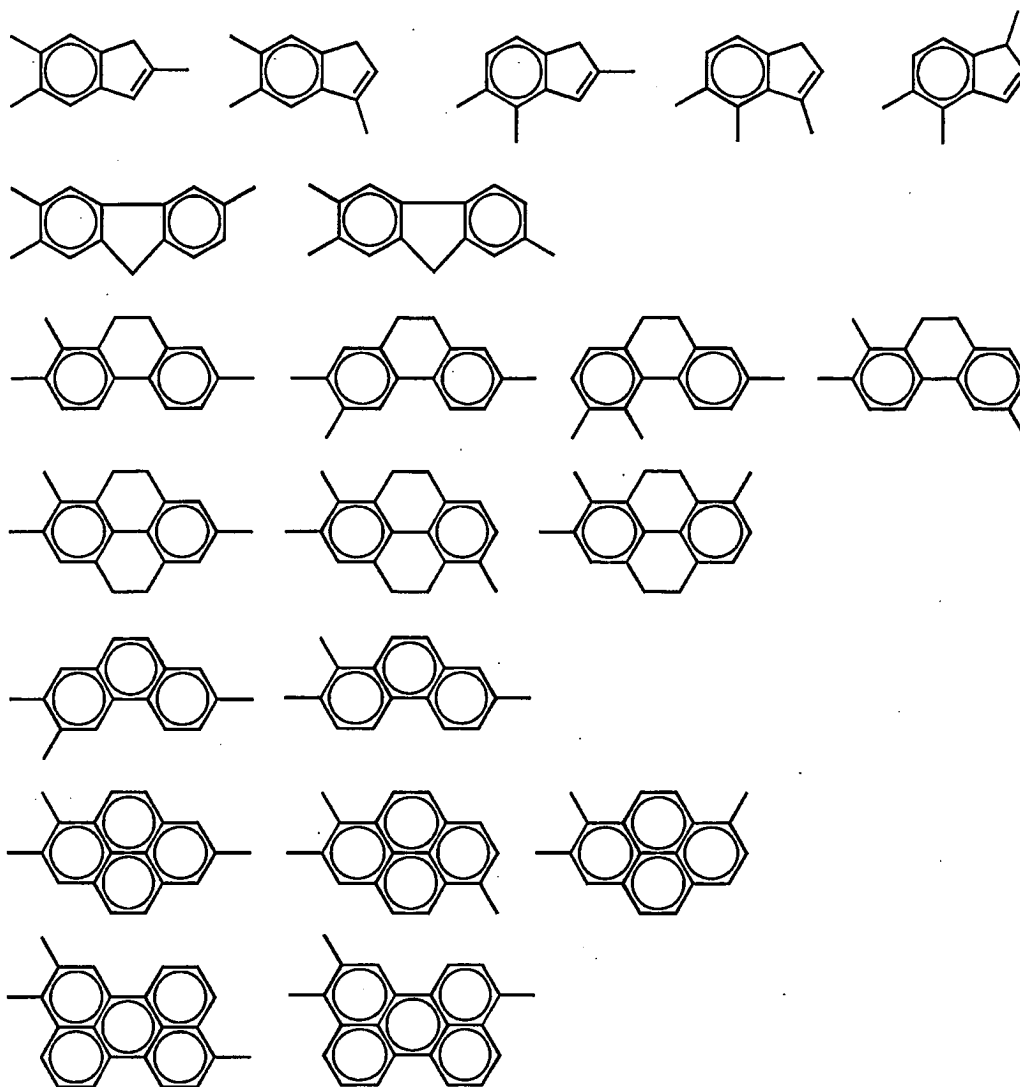
上記式 (1) および (2) 中、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup> および Ar<sup>4</sup> は、それぞれ独

立に、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表す。

蛍光強度の観点から、上記式(1)で示される繰返し単位を含むことが好ましい。

ここで3価の芳香族炭化水素基とは、ベンゼン環または縮合環から水素原子3  
5 個を除いた残りの原子団をいい、通常炭素数6～60、好ましくは6～20であ  
り、下記の化合物が例示される。なお、芳香族炭化水素基上に置換基を有してい  
てもよい。3価の芳香族炭化水素基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

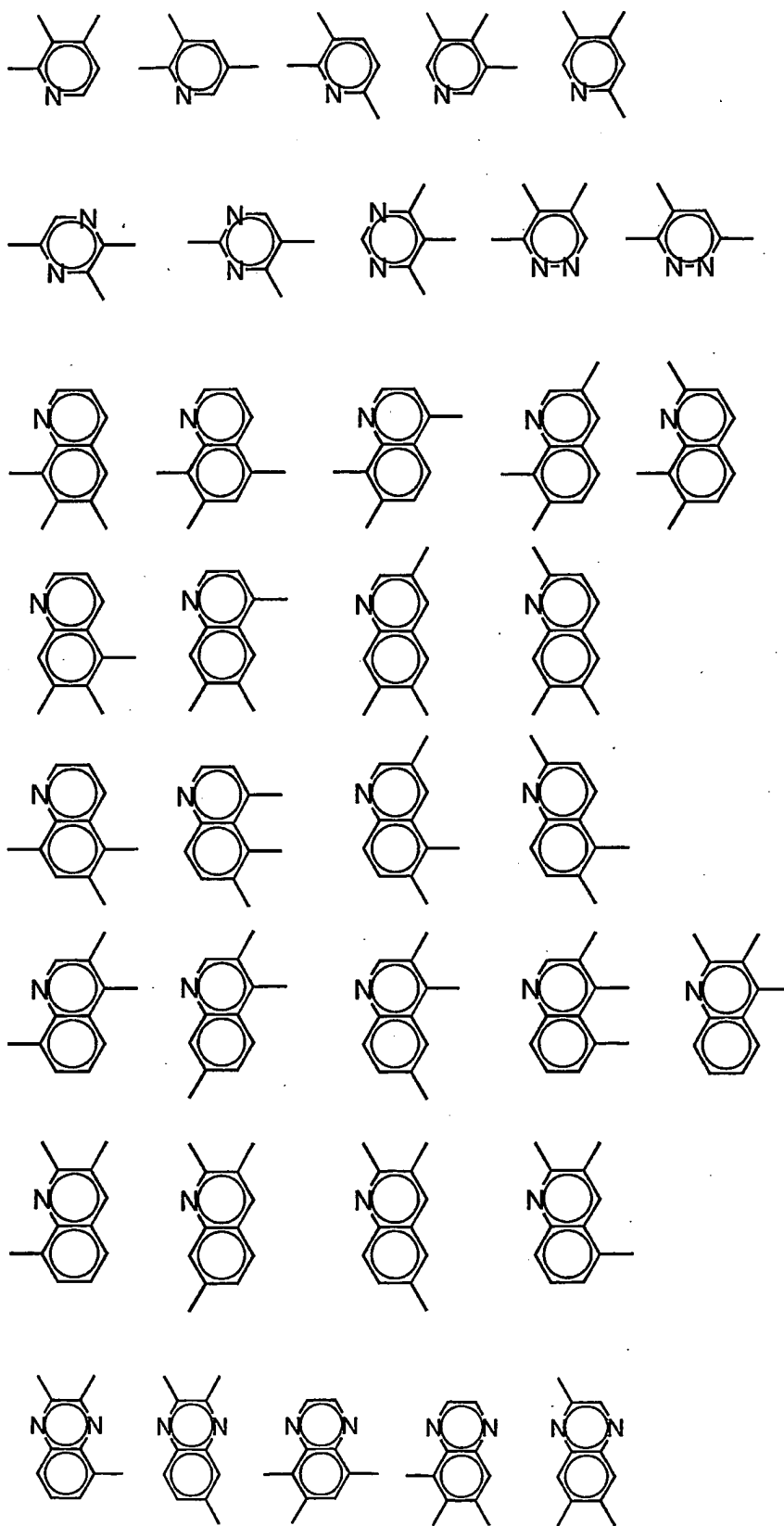


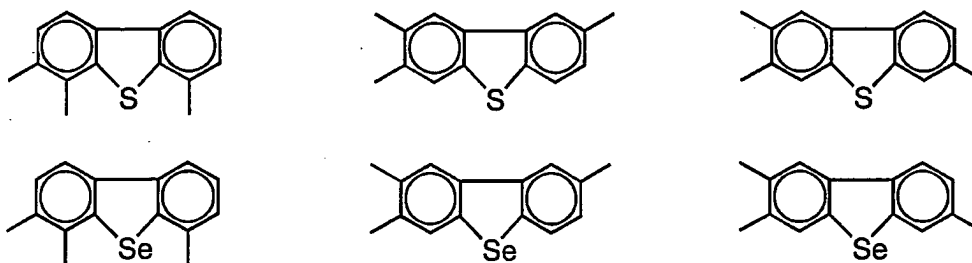
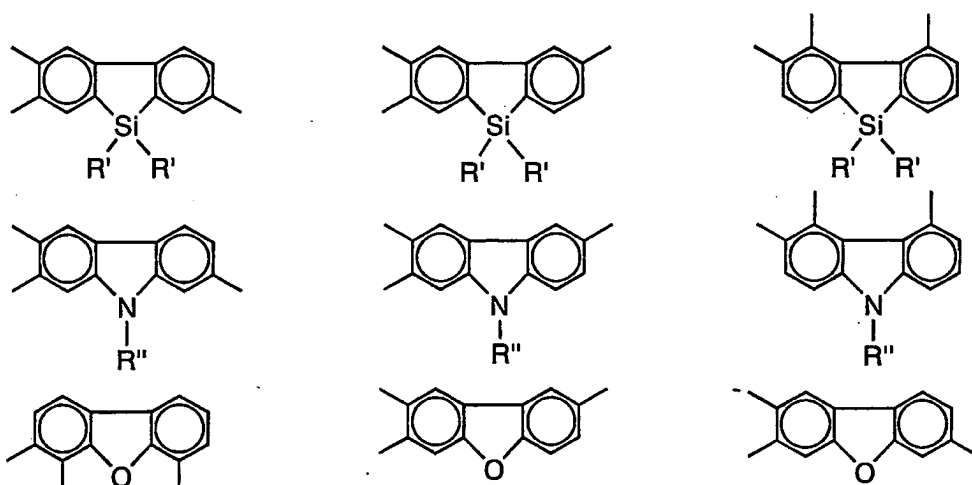
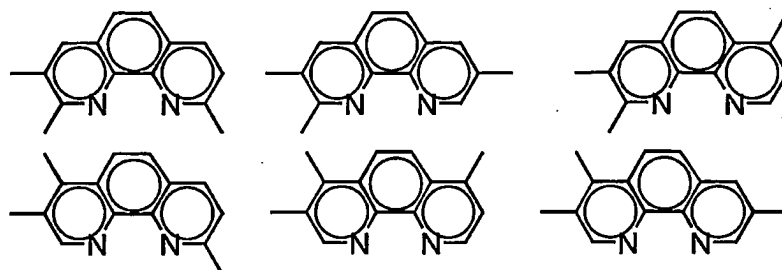
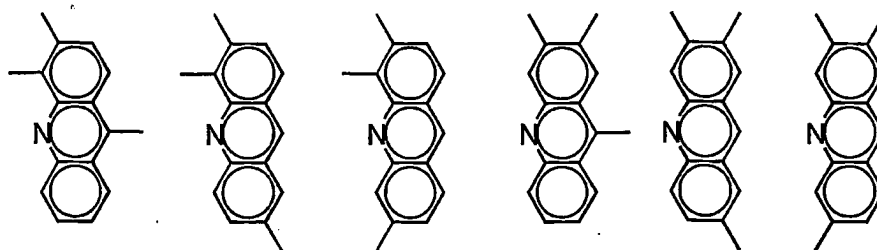


また、3価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子3個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は、通常4～60、好ましくは4～20である。なお複素環  
 5 基上に置換基を有していてもよく、複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

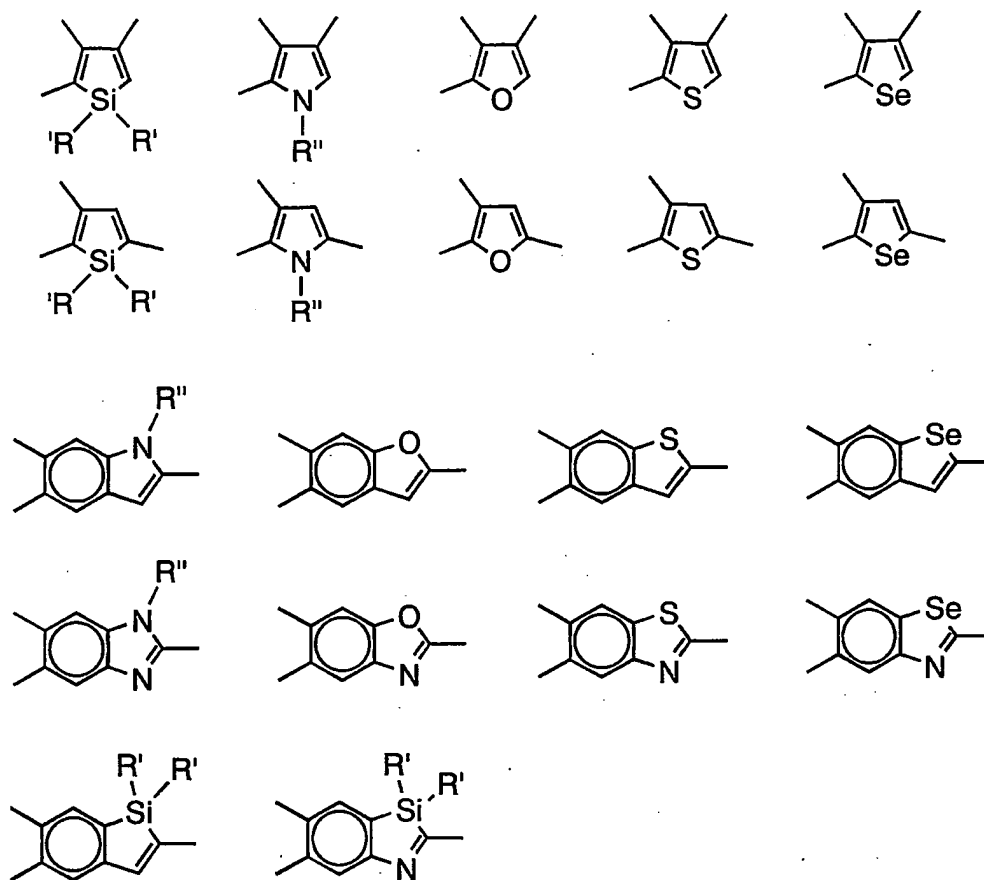
ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ケイ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

10 3価の複素環基としては、例えば以下のものが例示される。









- 5 上記式中、 $R'$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシルオキシ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1 価の複素環基または
- 10 シアノ基を表す。

$R''$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、置換シリル基、アシル基、または 1 価の複素環基を表す。

- 3 価の芳香族炭化水素基、または 3 価の複素環基上に有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換
- 15

シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、アリーラルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシル基またはシアノ基が例示される。

上記式 (1) 中、 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ独立に、O, S, C (=O), S (=O),  $SO_2$ , C ( $R^1$ ) ( $R^2$ ), Si ( $R^3$ ) ( $R^4$ ), N ( $R^5$ ), B ( $R^6$ ), P ( $R^7$ ) または P (=O) ( $R^8$ ) を表す。ただし、 $X^1$  と  $X^2$  が同一になることはない。

式中、 $R^1 \sim R^8$  はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリーラルアルキル基、アリーラルアルキルオキシ基、アリーラルアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、アリーラルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシル基またはシアノ基を表す。

中でも、式 (1) の  $X^1$  が、C ( $R^1$ ) ( $R^2$ ), Si ( $R^3$ ) ( $R^4$ ), N ( $R^5$ ), B ( $R^6$ ), P ( $R^7$ ) または P (=O) ( $R^8$ )

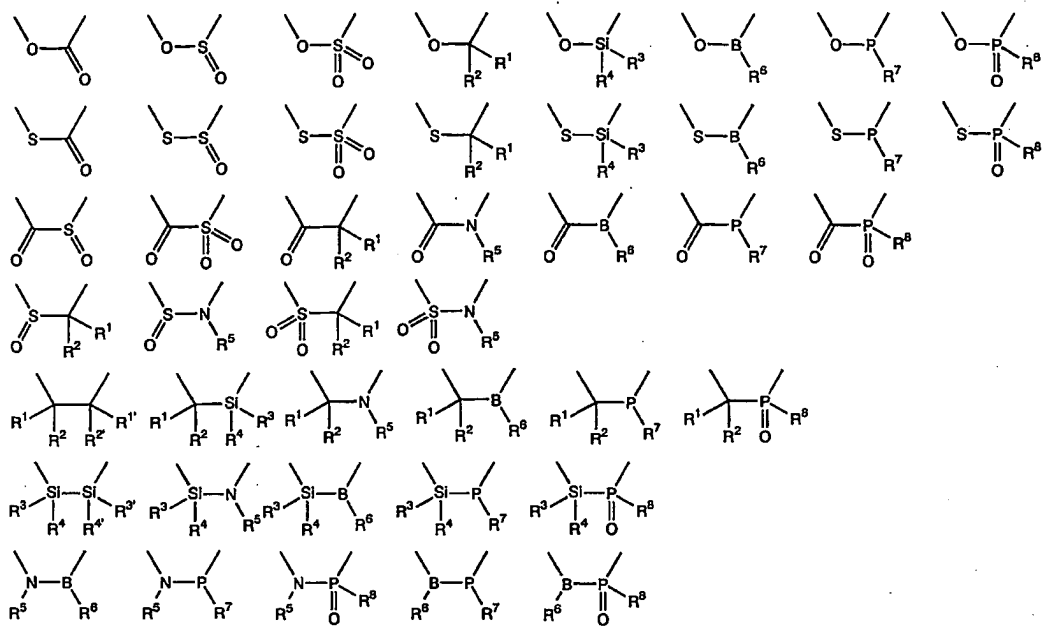
(式中、 $R^1 \sim R^8$  はそれぞれ独立に、前記と同じ意味を表す。)

であることが好ましく、

C ( $R^1$ ) ( $R^2$ )

であることがより好ましい。

20  $-X^1-X^2-$ としては、下記 (26)、(27)、(28) に例示の基が例示される。



( 2 6 )